



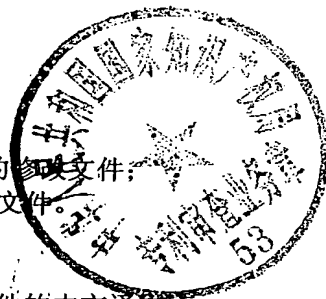


邮政编码: 100034 北京西城阜成门北大街6号-9国际投资大厦C座17层 北京市中咨律师事务所 林柏楠, 黄革生	发文日期 
申请号: 038221950 	
申请人: 昭和电工株式会社	
发明创造名称: 氯化聚烯烃及其生产方法	

第一次审查意见通知书

(进入国家阶段的 PCT 申请)

1. ☒ 应申请人提出的实审请求, 根据专利法第 35 条第 1 款的规定, 国家知识产权局对上述发明专利申请进行实质审查。
☐ 根据专利法第 35 条第 2 款的规定, 国家知识产权局专利局决定自行对上述发明专利申请进行审查。
2. ☒ 申请人要求以其在:
JP 专利局的申请日 2002 年 09 月 18 日为优先权日,
US 专利局的申请日 2002 年 09 月 24 日为优先权日,
专利局的申请日 年 月 日为优先权日。
3. ☐ 申请人于 年 月 日提交的修改文件, 不符合专利法实施细则第 51 条的规定。
☐ 申请人提交的下列修改文件不符合专利法第 33 条的规定。
☐ 国际初步审查报告附件的中文译文。
☐ 依据专利合作条约第 19 条规定所提交的修改文件的中文译文。
☐ 依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件。
☐
4. ☒ 审查是针对原始提交的国际申请的中文译文进行的。
☐ 审查是针对下述申请文件进行的:
☐ 说明书 第 页, 按照原始提交的国际申请文件的中文译文;
第 页, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;
第 页, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条规定所提交的修改文件;
第 页, 按照依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。
☐
☐ 权利要求 第 项, 按照原始提交的国际申请文件的中文译文;
第 项, 按照依据专利合作条约第 19 条规定所提交的修改文件的中文译文;
第 项, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;
第 项, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条所提交的修改文件;
第 项, 按照依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。
☐
☐ 附图 第 页, 按照原始提交的国际申请文件的中文译文;
第 页, 按照国际初步审查报告附件的中文译文;
第 页, 按照依据专利合作条约第 28 条或 41 条所提交的修改文件;
第 页, 按照依据专利法实施细则第 51 条规定所提交的修改文件。



☐

☒ 本通知书引用下述对比文献(其编号在今后的审查过程中继续沿用):

编号

文件号或名称

公开日期(或抵触申请的申请日)

1

J1'8-59737 A

1996 年 3 月 5 日

5. 审查的结论性意见:

☐ 关于说明书:

- ☐ 申请的内容属于专利法第 5 条规定的不授予专利权的范围。
- ☐ 说明书不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。
- ☐ 说明书不符合专利法第 33 条的规定。
- ☐ 说明书的撰写不符合专利法实施细则第 18 条的规定。

☒ 关于权利要求书:

- ☒ 权利要求 1-10 不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。
- ☒ 权利要求 11-17 不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。
- ☐ 权利要求 不具备专利法第 22 条第 4 款规定的实用性。
- ☐ 权利要求 属于专利法第 25 条规定的不授予专利权的范围。
- ☐ 权利要求 不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。
- ☐ 权利要求 不符合专利法第 31 条第 1 款的规定。
- ☐ 权利要求 不符合专利法第 33 条的规定。
- ☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 13 条第 1 款的规定。
- ☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 2 条第 1 款关于发明的定义。
- ☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 20 条的规定。
- ☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 21 条的规定。
- ☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 22 条的规定。
- ☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 23 条的规定。

上述结论性意见的具体分析见本通知书的正文部分。

6. 基于上述结论性意见, 审查员认为:

- ☐ 申请人应按照通知书正文部分提出的要求, 对申请文件进行修改。
- ☐ 申请人应在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由, 并对通知书正文部分中指出的不符合规定之处进行修改, 否则将不能授予专利权。
- ☒ 专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容, 如果申请人没有陈述理由或者陈述理由不充分, 其申请将被驳回。

7. 申请人应注意下述事项:

- (1) 根据专利法第 37 条的规定, 申请人应在收到本通知书之日起的肆个月内陈述意见, 如果申请人无正当理由逾期不答复, 其申请将被视为撤回。
- (2) 申请人对其申请的修改应符合专利法第 33 条的规定, 修改文本应一式两份, 其格式应符合审查指南的有关规定。
- (3) 申请人的意见陈述书和 / 或修改文本应邮寄或递交国家知识产权局专利局受理处, 凡未邮寄或递交给受理处的文件不具备法律效力。
- (4) 未经预约, 申请人和 / 或代理人不得前来国家知识产权局专利局与审查员举行会晤。

8. 本通知书正文部分共有 3 页, 并附有下列附件:

☐ 引用的对比文件的复印件共 份 页。



审查员: 闫宇 (8523)

2006 年 5 月 24 日

审查部门

化学发明审查部

21302
2002.8



回函请寄: 100088 北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 国家知识产权局专利局受理处收
(注: 凡寄给审查员个人的信函不具有法律效力)



第一次审查意见通知书正文

申请号：03822195.0

如说明书所述，本申请涉及一种氯化聚烯烃及其生产方法。经审查，现提出如下审查意见。

1、权利要求 1 要求保护一种氯化聚烯烃的生产方法，但是对比文件 1（JP8-59737）中已经公开了一种氯化聚烯烃的生产方法（摘要，权利要求，实施例），其中将聚烯烃粉碎成颗粒度中值不大于 $850\mu\text{m}$ （说明书【0008】中公开优选不大于 $500\mu\text{m}$ ），然后氯化，其氯化步骤分为三步，第一步为在低于结晶熔化峰值温度 10 度的温度下氯化（实施例中使用的温度为 105 度，同本申请的实施例使用温度相同）；第二步停止供氯，在低于结晶熔化峰值温度 5 度的温度下进行热处理；第三步在高于氯化聚烯烃结晶熔化开始温度下再氯化。得到氯含量为 15-45% 重量的氯化聚烯烃。并且公开了聚烯烃可以为聚乙烯（说明书【0007】中），氯化聚烯烃的结晶熔化热为 0 或 0.1（表 2）。由此可见，权利要求 1 的所有技术特征已经被对比文件 1 公开了，因此权利要求 1 相对于对比文件 1 不具有专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

2、权利要求 2-7 对权利要求 1 进行了进一步的限定，但是这些也已经在对比文件 1 中公开了，因此权利要求 2-7 相对于对比文件 1 不具有专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

3、权利要求 8-10 要求保护权利要求 7 的氯化聚烯烃，但是权利要求 7 要求保护的是氯化聚烯烃的生产方法，导致权利要求不清楚，不符合专利法实施细则第 20 条第 1 款的规定。权利要求 11 也同样有这一问题，不符合专利法实施细则第 20 条第 1 款的规定。

以下将权利要求 8 和 11 作为独立权利要求来进行评述。

4、权利要求 8 要求保护一种氯化聚烯烃，但是对比文件 1 中已经公开了使用相同方法制备的氯化聚烯烃（见上面 1 中所述）。由此可见，权利要求 8 的所有技术特征已经被对比文件 1 公开了，因此权利要求 8 相对于对比文件 1 不具有专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

5、权利要求 9 对氯化聚烯烃的物理性能进行了限定，虽然对比文件 1 中没有公开这部分内容，但是由于其制备方法与本申请完全相同，因此其产物的性能也



必然相同。所以权利要求 9 相对于对比文件 1 不具有专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

6、权利要求 10 将氯化聚烯烃限定为氯化聚乙烯，但是这些已经在对比文件 1 中公开了，因此权利要求 10 相对于对比文件 1 不具有专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。

7、权利要求 11 要求保护一种含氯化聚烯烃的组合物，虽然对比文件 1 中没有公开这些内容，但是对于该领域一般技术人员来说，在氯化聚烯烃中添加一定量的酸性接受体、增强剂、交联剂和增塑剂是该领域常用的技术手段，不需要付出创造性劳动，因此权利要求 11 相对于对比文件 1 不具有突出的实质性特点和显著的进步，不符合专利法第 22 条第 3 款的规定。

8、权利要求 12-15 存在不清楚的地方，其保护的主题是交联氯化聚烯烃，但是由其制备方法来看应当是组合物，保护主题不清楚，不符合专利法实施细则第 20 条第 1 款的规定。

下面按照组合物来理解并进行评价。

9、权利要求 12 要求保护交联的权利要求 11 所述的组合物，虽然对比文件 1 中没有公开这些内容，但是对于该领域一般技术人员来说，将含有交联剂的组合物进行交联处理并得到交联后的组合物是该领域常用的技术手段，不需要付出创造性劳动，因此权利要求 12 相对于对比文件 1 不具有突出的实质性特点和显著的进步，不符合专利法第 22 条第 3 款的规定。

10、权利要求 13-15 对权利要求 12 的物质的物理性能进行了限定，但是这些性能是由物质本身决定的，对于该领域一般技术人员来说可以在对比文件 1 的启示下制备出具有该性质的物质，因此权利要求 13-15 相对于对比文件 1 不具有突出的实质性特点和显著的进步，不符合专利法第 22 条第 3 款的规定。

11、权利要求 16 和 17 要求保护权利要求 11-15 制备的物质，但是对于该领域一般技术人员来说，将其制备成这些物质是该领域常用的技术手段，不需要付出创造性劳动，因此权利要求 16 和 17 相对于对比文件 1 不具有突出的实质性特点和显著的进步，不符合专利法第 22 条第 3 款的规定。

综上所述，本专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容，如果申请



中华人民共和国国家知识产权局

人没有陈述理由或陈述理由不充分，该申请将无法获得专利权。申请人的任何修改均需符合专利法第 33 条的规定，不得超出原始记载的范围。

申请人提交的意见陈述书中应当针对审查员的所有意见进行充分的阐述，并对所做修改的理由以及在原权利要求书和说明书中的出处进行详细说明。

申请人提交的修改文件应当包括：第一，修改涉及部分的原文复印件，采用红色钢笔或红色圆珠笔在该复印件上标注出所作的增加、删除或替换；第二，重新打印的替换页（一式两份），用于替换相应的原文。申请人应当确保上述两部分在内容上的一致性。

审查员：闫宇

Tel: 62085895

English translation of

TEXT OF THE FIRST OFFICE ACTION

As indicated in the description, the present application relates to chlorinated polyolefins and to a process for their production. Upon examination, the Examiner issued the following comments:

1. Claim 1 is directed to a process for production of a chlorinated polyolefin. However, Reference 1 (JP8-59737; *vide* the abstract, claims and examples) discloses a method for producing a chlorinated polyolefin comprising a step of pulverizing the polyolefin into powder having a mean particle size of no greater than 850 μ m (*para* [0008] of the description discloses that a mean particle size of no greater than 500 μ m is preferable), and a step of chlorination which in turn further comprising a first step of chlorination at least 10°C lower than the crystal melting peak temperature (the temperature disclosed in the examples is 105°C, which is the same with the temperature disclosed in the examples of the present application), a second step of interrupting the chlorine supply and performing heat treatment by heating to a temperature which is 5°C below the crystal melting peak temperature, and a third step of rechlorination at a temperature above the crystal melting start temperature of the chlorinated polyolefin. Chlorinated polyolefin which has the chlorine content reaches 15-45 wt.% was obtained, wherein the polyolefin may be polyethylene (*vide para* [0007] of the description), the chlorinated polyolefin has a crystal heat of fusion of 0 or 0.1 (*vide* Table 2). It can be seen that Reference 1 has disclosed all the technical features of claim 1. Therefore, relative to Reference 1, claim 1 is objectionable under Article 22.2 of the Patent Law for lack of novelty.
2. Claims 2-7 further limit claim 1, but their additional technical features have been disclosed by Reference 1 as well. Therefore, relative to Reference 1, claims 2-7 are objectionable under Article 22.2 of the Patent Law for lack of novelty.
3. Claims 8-10 are directed to a chlorinated polyolefin according to claim 7, but claim 7 is directed to a process for production of a chlorinated polyolefin, so claims 8-10 are unclear and thereby are objectionable under Rule 20.1 of the Implementing Regulations of the Patent Law. Likewise, claim 11 is also objectionable under Rule 20.1 of the Implementing Regulations of the Patent Law.

The following comments are made on while considering claims 8 and 11 as

independent claims.

4. Claim 8 is directed to a chlorinated polyolefin, but Reference 1 has disclosed a chlorinated polyolefin produced by the same process (*vide* the Item 1 above). It can be seen that Reference 1 has disclosed all the technical features of claim 8. Therefore, relative to Reference 1, claim 8 is objectionable under Article 22.2 of the Patent Law for lack of novelty.
5. Claim 9 defines the physical properties of the chlorinated polyolefin. However, although Reference 1 does not disclose those contents, it discloses a process completely the same with that of the present application, hence the product of Reference 1 must have the same properties as the chlorinated polyolefin as claimed in the present application. Therefore, relative to Reference 1, claim 9 is objectionable under Article 22.2 of the Patent Law for lack of novelty.
6. Claim 10 further defines that the chlorinated polyolefin is chlorinated polyethylene, but the additional technical feature has been disclosed by Reference 1. Therefore, relative to Reference 1, claim 10 is objectionable under Article 22.2 of the Patent Law for lack of novelty.
7. Claim 11 is directed to a composition comprising a chlorinated polyolefin. However, although Reference 1 does not disclose those contents, it is conventional for a person skilled in the art to add certain amounts of an acid acceptor, a reinforcer, a crosslinking agent and a plasticizer to a chlorinated polyolefin and it requires no inventive effort to carry out those conventional technical means. Therefore, claim 11 possesses neither prominent substantive feature nor notable progress and thereby is objectionable under Article 22.3 of the Patent Law for lack of inventiveness.
8. Claims 12-15 are unclear, because the subject matter for which is a crosslinked chlorinated polyolefin, but according to the production process, said subject matter should be a composition. Therefore, the subject matter for which they seek protection for is unclear and said claims thereby are objectionable under Rule 20.1 of the Implementing Regulations of the Patent Law.

The following comments are made with the understanding that claims 12-15 are directed to a composition.

9. Claim 12 is directed to a crosslinked composition obtained by crosslinking a chlorinated polyolefin crosslinkable composition according to claim 11. However, although Reference 1 does not disclose such content, it is conventional for a person skilled in the art to crosslink a composition comprising a crosslinking agent to obtain a crosslinked composition and it requires no inventive effort to do so. Therefore, claim 12 possesses neither

prominent substantive feature nor notable progress relative to Reference 1, and thereby is objectionable under Article 22.3 of the Patent Law for lack of inventiveness.

10. Claims 13-15 define the physical properties of the substance according to claim 12, but those physical properties are decided by the substance itself and a person skilled in the art is able to prepare a substance having those physical properties in the light of Reference 1. Therefore, claims 13-15 possess neither prominent substantive feature nor notable progress relative to Reference 1, and thereby are objectionable under Article 22.3 of the Patent Law for lack of inventiveness.

11. Claims 16 and 17 are directed to products employing the substance according to any one of claims 11 to 15. However, it is conventional for a person skilled in the art to produce such products that employ the defined substance and it requires no inventive effort to do so. Therefore, claims 16 and 17 possess neither prominent substantive feature nor notable progress relative to Reference 1, and thereby are objectionable under Article 22.3 of the Patent Law for lack of inventiveness.

For the above-mentioned reasons, the present application contains no substantive content that favors it with patentability. If the applicant does not present reasons or the reasons presented by him are insufficient, the present application will not be allowable. It is to be noted that, according to Article 33 of the Patent Law, the amendments shall not go beyond the scope of disclosure in the original description and claims.

The applicant should submit an **Observation** which contains sufficient arguments in response to the opinions of the Examiner and elaborates the reasons for making the amendments and the bases of the amendments in the original description and claims.

The applicant shall also furnish the **amended application document** with (1) a copy of the original pages relating to the amendments, on which the additions, deletions or substitutions are marked with a red pen or red ball pen, and (2) retyped substitute sheets (in duplicate) for replacing the relevant original pages. The applicant should make sure that the aforesaid two parts consist in contents with each other.

[Original document](#)

PRODUCTION OF CHLORINATED POLYOLEFIN

Publication number: JP8059737
Publication date: 1996-03-05
Inventor: KONISHI ATSUSHI; OZAKI KENJI
Applicant: SHOWA DENKO KK
Classification:
- international: C08F8/22; C08F8/00; (IPC1-7): C08F8/22
- european:
Application number: JP19940200961 19940825
Priority number(s): JP19940200961 19940825

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of JP8059737

PURPOSE: To provide a method for producing a chlorinated polyolefin having excellent balance of flexibility, impact resilience and low-temperature characteristics and improved solubility and dispersibility.

CONSTITUTION: In chlorinating polyolefin powder in an aqueous suspension, a raw material polyolefin having $\leq 850 \mu\text{m}$ average particle diameter and 1-2 standard deviation σ in a function of number standard frequency of a logarithmic normal distribution is used. Chlorination is carried out at a temperature equal to or higher than the crystal melt starting temperature of the raw material polyolefin by DSC method and at least 10 deg.C lower than the crystal melt peak temperature until the chlorine content reaches 3-30wt.%. Subsequently, supply of chlorine is interrupted and the chlorination system is heated to a temperature above (the crystal melt peak temperature-5 deg.C) and heat treatment is done. Finally chlorination is carried out at the temperature equal to or higher than the crystal melt starting temperature of the chlorinated polyolefin after the heat treatment until chlorine content reaches 15-45wt.%.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59737

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 F 8/22

識別記号

M G S

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-200961

(22)出願日 平成6年(1994)8月25日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 小西 淳

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和

電工株式会社川崎工場内

(72)発明者 尾崎 憲治

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和

電工株式会社川崎工場内

(74)代理人 弁理士 矢口 平

(54)【発明の名称】 塩素化ポリオレフィンの製造法

(57)【要約】

【目的】 柔軟性、反発弾性および低温特性のバランスに優れ、かつ、有機溶媒に対する溶解性ならびに分散性が良好な塩素化ポリオレフィンの製造法を提供する。

【構成】 水性懸濁下でポリオレフィン粉末を塩素化する場合、平均粒径が $850\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、対数正規分布の個数基準頻度関数における幾何標準偏差 σ_g が1~2である原料ポリオレフィンを用いて、塩素含有量が3~30重量%までは原料ポリオレフィンのDSC法による結晶融解開始温度以上で、かつ結晶融解ピーク温度より少なくとも 10°C 低い温度で塩素化し、ついで、塩素の供給を中断し、(結晶融解ピーク温度 -5°C)を超える温度まで加熱して熱処理を行ったのち、熱処理後の塩素化ポリオレフィンの結晶融解開始温度以上で塩素含有量15~45重量%まで塩素化を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性懸濁下でポリオレフィン粉末を塩素化する際、平均粒径が $850\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、対数正規分布の個数基準頻度関数における幾何標準偏差 σ_g が1~2である原料ポリオレフィンを用いて、塩素含有量が3~30重量%までは原料ポリオレフィンのDSC法による結晶融解開始温度以上で、かつ結晶融解ピーク温度より少なくとも 10°C 低い温度で塩素化し、ついで、塩素の供給を中断し、(結晶融解ピーク温度 -5°C)を超える温度まで加熱して熱処理を行ったのち、熱処理後の塩素化ポリオレフィンの結晶融解開始温度以上で再度塩素化して得られる、塩素含有量が15~45重量%である塩素化ポリオレフィンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、柔軟性、反発弾性および低温特性に優れ、かつ、有機溶媒に対する溶解性ならびに分散性が良好な塩素化ポリオレフィンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】塩素化ポリオレフィンは、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂などの改質剤、あるいは架橋ゴムとして広く用いられている。また、低分子量のものは、トルエンなどの有機溶媒に溶解し塗料、防錆剤などの用途に使用されている。最近、前者の改質剤として用いる用途においても、有機溶媒に対する溶解性が要求される場合も生じている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者の塩素化ポリオレフィンは高分子量のものであるため有機溶媒に対する溶解性が不十分である。一方、後者の低分子量のものは改質剤としての効果が期待できない。

【0004】本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、柔軟性、反発弾性および低温特性のバランスに優れ、かつ、有機溶媒に対する溶解性ならびに分散性が良好な塩素化ポリオレフィンの製造法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の原料ポリエチレンを特定の温度条件で塩素化することにより得られる塩素化ポリエチレンが上記目的を達成しうることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、平均粒径が $850\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、対数正規分布の個数基準頻度関数における幾何標準偏差 σ_g が1~2である原料ポリエチレン粒子を用いて、塩素含有量が3~30重量%までは原料ポリエチレンのDSC法による結晶融解開始温度以上で、かつ結晶融解ピーク温度より少なくとも 10°C 低い温度で塩素化し、ついで、塩素の供給を中断し、(結

晶融解ピーク温度 -5°C)を超える温度まで加熱して熱処理を行ったのち、熱処理後の塩素化ポリエチレンの結晶融解開始温度以上で再度塩素化して得られる、塩素含有量が10~45重量%である塩素化ポリエチレンの製造法を提供するものである。以下、本発明を具体的に説明する。

【0007】本発明に使用する原料ポリオレフィンは、 α -オレフィンの単独重合体もしくは共重合体であり、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。また、用いられるポリオレフィンの分子量は、一般には1万ないし100万であるが、好ましくは4万ないし40万である。

【0008】また、本発明で用いられるポリオレフィンの平均粒径は重量基準の50%粒子径で表したものであり、この平均粒径は $850\mu\text{m}$ 以下であり、 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に $100\sim300\mu\text{m}$ が好適である。平均粒径が $850\mu\text{m}$ を超えるとゴムの弾性および有機溶媒に対する溶解性が低下する。

【0009】さらに、本発明のポリオレフィンの粒度分布は、対数正規分布の個数基準頻度関数における幾何標準偏差 σ_g が1~2であり、好ましくは1~1.5である。 σ_g が2を超えると柔軟性、反発弾性および有機溶媒溶解性に劣る。

【0010】なお、幾何標準偏差 σ_g は下式で表されるものである。

$$\text{幾何標準偏差 } \sigma_g = (\text{積算ふるい上}15.87\% \text{粒子径 } D_{R15.87}) / (\text{重量基準の}50\% \text{粒子径 } D_{50})$$

また、粒度分布については、「粉体工学便覧」第4~7頁(日刊工業新聞社、昭和61年2月発行)に詳しい記載がある。

【0011】原料ポリオレフィンのDSC法による結晶融解ピーク温度は、ポリエチレンの場合通常 $125\sim136^\circ\text{C}$ であり、DSC法結晶融解熱は、 35 cal/g 以上である。ここで、DSC法とは、示差走査熱量計(differential scanning calorimeter)を用いる測定法(JIS K7121およびK7122)であり、ポリエチレンの測定例を図1に示す。図1の実線で示したのは原料ポリエチレンの測定曲線である。同曲線において、a点は結晶融解開始温度、b点は結晶融解ピーク温度およびc点は結晶融解終了温度をそれぞれ示す。また、DSC法結晶融解熱は、a点からc点までのピーク面積(斜線部分)をいう。

【0012】また、熱処理後の塩素化ポリエチレンの結晶融解曲線を、図1の破線で示す。同曲線においてA点は結晶融解開始温度、B点は結晶融解ピーク温度およびC点は結晶融解終了温度をそれぞれ示す。熱処理後においては、図1の実線に示す原料ポリエチレンの結晶融解

曲線と比較して、結晶量を示すピーク面積が減少し、かつ、結晶融解温度が低温側にシフトする。シフトする温度は、熱処理温度にもよるが通常5~20℃程度である。

【0013】本発明の製造法において、原料ポリオレフィンの懸濁分散剤および団塊化防止剤として、アニオン系またはノニオン系界面活性剤が用いられる。懸濁分散剤として用いられるアニオン系またはノニオン系界面活性剤は、特に制限するものはないが、アニオン系では、スルホン化物、硫酸エステル、磷酸エステルならびにこれらの金属塩を有するものが好ましい。具体的には、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキル磷酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物およびポリオキシエチレンアルキル硫酸エステルなどが挙げられる。

【0014】ノニオン系としては、例えばポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、およびオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマーなどが挙げられる。

【0015】また、団塊化防止剤としては、アニオン系の高分子界面活性剤が好ましく、具体的には、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、アルキルアリルスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、ジフェニルメチレンスルホン酸のホルマリン縮合物、イソブチレン-スチレン共重合体のスルホン化ナトリウム、 β -ナフタレンスルホン酸カルシウムのホルマリン縮合物およびポリアクリル酸ナトリウムなどが挙げられる。該高分子界面活性剤の分子量は、一般に500~3万であり、好ましくは1000~1万である。懸濁分散剤および団塊化防止剤の添加量は、通常、ポリエチレンに対し、それぞれ0.01~5重量%、好ましくは0.5~2重量%である。

【0016】ポリオレフィンの塩素化方法は、水性懸濁系で塩素ガスを送入する際、塩素含有量が3~30重量%までは原料ポリオレフィンのDSC法による結晶融解開始温度以上で、かつ結晶融解ピーク温度より少なくとも10℃低い温度で塩素化を行い（第1段塩素化）、その後塩素ガスの送入を中断し、（結晶融解ピーク温度-5℃）を超える温度まで加熱して熱処理を行ったのち、熱処理後の塩素化ポリエチレンの結晶融解開始温度以上で塩素含有量15~45重量%まで塩素化を行う（第2段塩素化）。

【0017】本発明の方法によって得られる塩素化ポリオレフィンの塩素含有量は、15~45重量%、好ましくは20~40重量%である。塩素含有量が15重量%

未満では柔軟性に乏しい。一方、45重量%を超えると低温特性および反発弾性に劣る。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、平均粒径はJIS Z8801に準じた網ふるいを用いてロータップ法によりふるい分け重量分率し、積算重量分率が50%の粒径を平均粒径とした。引張強度、伸び、硬度、反発弾性および脆化温度は、JIS K6301に準拠した。有機溶剤に対する溶解性は塩素化ポリオレフィンを室温でトルエンに溶解させ5重量%溶液をつくり、これを280メッシュの網でろ過し、網上の重量から溶解残率(%)を求めた。

【0019】実施例1

100Lのオートクレーブに水80L、分散剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム80g、団塊化防止剤としてポリスチレンスルホン酸ナトリウム80gおよび幾何標準偏差 σ_g が1.6であるポリエチレン粉末(MFR0.4、結晶融解開始温度(以下、Tmsという)90℃、結晶融解ピーク温度(以下、Tmpという)134℃、結晶融解熱42cal/gおよび平均粒径180 μ m)10kgを投入し、第1段塩素化として温度115℃で塩素含有量15重量%まで塩素化した。ついで、塩素ガスの供給を中断し、134℃まで加熱したのち120℃まで冷却し、第2段塩素化として温度120℃で塩素含有量35重量%まで塩素化した。なお、熱処理終了直後の塩素化ポリエチレンをサンプリングし、結晶融解曲線を測定した結果、Tmsは92℃であった。

【0020】塩素化後、常法により水洗および乾燥して得られた塩素化ポリエチレンは、平均粒径210 μ mの均一な白色の微粒子であった。該塩素化ポリエチレン100重量部に、可塑剤としてフタル酸ジオクチル20重量部、安定剤としてジオクチル錫マレート2重量部およびステアリン酸カルシウム1重量部を加え、170℃で5分間ブラベンダーで混練りした後、温度140℃、圧力150kg/cm²の条件でプレス成形して試験片を作成した。

【0021】実施例2~4および比較例1~5

表1に示す条件（原料ポリエチレン、塩素化条件、塩素含有量など）で塩素化を行い、得られた塩素化ポリエチレンを実施例1と同様にして試験片を作成した。

【0022】以上得られた、それぞれの試験片について引張強度、伸び、硬度、反発弾性および脆化温度ならびに有機溶剤溶解性を測定した。その結果を表2に示す。

【0023】

【表1】

実施例 および 比較例 番号	原料ポリエチレン						塩素化条件				
	MFR (g/10分)	Tms (℃)	T _{ap} (℃)	結晶融解熱 (cal/g)	平均粒径 (μm)	幾何標準 偏差	第1段		熱処理 温度 (℃)	第2段	
							温度 (℃)	塩素含有量 (重量%)		温度 (℃)	塩素含有量 (重量%)
実施例1	0.4	90	134	42	180	1.6	115	20	134	120	35
" 2	"	"	"	"	420	1.1	"	"	"	"	"
" 3	"	"	"	"	180	1.6	"	15	"	"	30
" 4	0.015	85	130	40	140	1.5	105	15	130	118	30
比較例1	0.4	90	134	42	350	2.2	115	20	134	120	35
" 2	"	"	"	"	180	3.1	"	"	"	"	"
" 3	"	"	"	"	180	1.6	"	"	"	"	50
" 4	"	"	"	"	"	"	"	"	125	"	35
" 5	"	"	"	"	"	"	"	"	なし	125	35

【0024】

* * 【表2】

実施例 および 比較例 番号	熱処理後の 塩素化ポリエチレン	塩素化ポリエチレン		評価物性					トルエン 溶解残率 (重量%)
	Tms (℃)	平均粒径 (μm)	結晶融解熱 (cal/g)	引張強度 (kg/cm ²)	伸び (%)	硬度 (JIS A)	反発弾性 (%)	脆化温度 (℃)	
実施例1	91	210	0	155	750	40	58	-60以下	1.0以下
" 2	91	450	0.1	150	720	41	57	"	"
" 3	92	200	0	165	700	39	65	"	"
" 4	85	170	0	170	800	41	68	"	"
比較例1	93	380	0.1	140	700	42	55	-60以下	5
" 2	92	220	0.5	145	680	44	56	"	5
" 3	91	230	0	190	510	30	40	-10	1.0以下
" 4	91	210	3.8	150	660	44	45	-40	15
" 5	-	300	0.1	130	600	45	50	-60以下	10

【0025】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られる塩素化ポリエチレンは、柔軟性、反発弾性および低温特性に優れ、かつ、有機溶媒に対する溶解性ならびに分散性が良好であるので、自動車、家電、建材などの分野に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】DSC法による測定曲線の例を示す図である。

図において、実線は原料ポリエチレン、および破線は熱処理後の塩素化ポリエチレンの測定曲線をそれぞれ表す。

【符号の説明】

- a、A … 結晶融解開始温度
 40 b、B … 結晶融解ピーク温度
 c、C … 結晶融解終了温度

(5)

特開平8-59737

【図1】

